

城市水体有机污染类型的三维荧光光谱分析法

欧阳二明^{1,2}, 张锡辉¹, 王 伟³

(1. 清华大学深圳研究生院环境工程与管理研究中心, 广东 深圳 518055; 2. 南昌大学建筑工程学院, 江西 南昌 330029; 3. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要 运用三维荧光光谱技术对深圳市 4 种水体的有机污染类型进行了分析研究。实验结果表明, 深圳市甲水库主要表现为内源污染; 深圳市乙水库主要表现为外源污染; 大沙河和校园池塘既有内源污染又有外源污染。有机污染的程度由高到低依次为: 大沙河、校园池塘、甲水库、乙水库。

关键词 水体污染; 三维荧光光谱; 污染类型; 有机物污染

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 1004-693X(2007)03-0056-04

Three-dimensional fluorescence spectroscopy in the analysis of organic pollution type of urban waters

OUYANG Er-ming^{1,2}, ZHANG Xi-hui¹, WANG Wei³

(1. Research Center for Environmental Engineering and Management, Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China; 2. Institute of Architecture and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330029, China; 3. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract Three-dimensional fluorescence spectroscopy was used to analyze the organic pollution type of four waters in Shenzhen. The results show that reservoir A mainly belongs to endogenous pollution, and reservoir B mainly belongs to exogenous pollution. Dasha River and campus pond have both types of organic pollution. The organic pollution level is as follows (from high to low): Dasha River, campus pond, reservoir A, and reservoir B.

Key words water pollution; three-dimensional fluorescence spectroscopy; pollution type; organic pollution

城市水体有机污染是目前普遍存在的环境问题之一, 水体中有机物可分为外源有机物(水体从外界接纳的有机物)和内源(内生)有机物。外源有机物包括由地面径流和浅层地下水从土壤中渗沥出的有机物、城市污水和工业废水排入水体的有机物、大气降水从空气中洗涤出的有机物、水面养殖向水体投加的有机物等; 内源有机物来自于生长在水体中的生物群体(藻类、细菌、水生植物及大型藻类)所产生的有机物和水体底泥释放的有机物^[1]。有机污染物的来源(水体有机污染的类型)不同, 相应的污染控制措施也不同^[2-5]。因此, 在对水体进行污染控制与

治理之前, 充分了解水体的污染类型是非常必要的。本文采用三维荧光光谱分析技术对深圳市 4 种不同的水体进行了污染类型和污染程度的分析, 为合理控制和治理水体污染提供依据。

1 实验原理

应用荧光光谱技术研究有机物是基于其结构中含有大量带有各种官能团的芳香环结构以及未饱和脂肪链。有机物内含有几种不同的荧光基团, 其荧光特性包含了与结构、官能团、构型、非均质性、分子内与分子间的动力学特征等有关的信息。荧光光谱

基金项目: 国家 863 项目(2002AA601120)、国家自然科学基金(50238020, 50378048)

作者简介: 欧阳二明(1976—), 男, 江西永新人, 讲师, 博士研究生, 主要从事安全饮用水保障技术方面的研究。E-mail: oyem02@mails.tsinghua.edu.cn

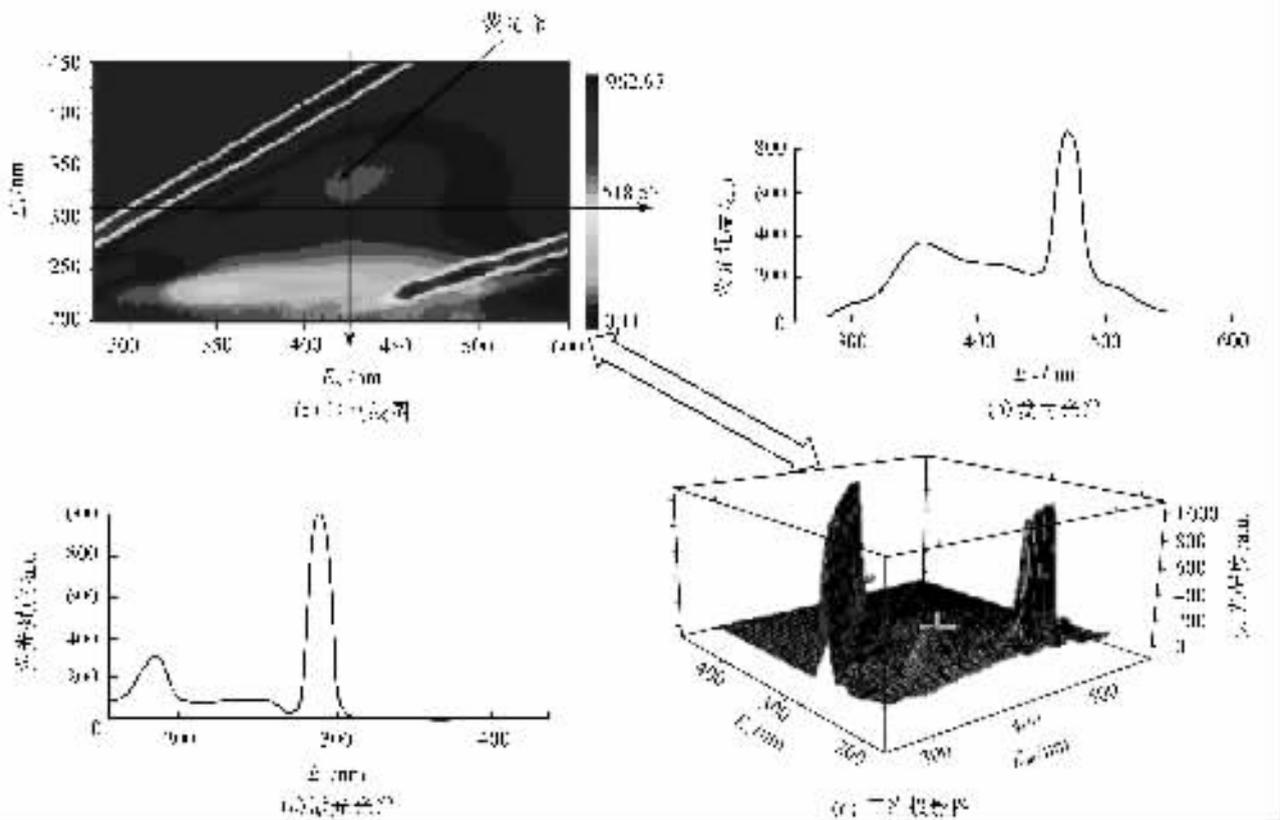


图 1 典型的三维荧光光谱图与传统荧光光谱图之间的关系

技术具有灵敏度高、选择性好、且不破坏样品结构的优点,非常适合用来研究有机物的化学和物理性质。目前各种荧光光谱技术如荧光激发光谱、荧光发射光谱、同步荧光光谱以及三维荧光光谱(3DEEM)被广泛用于定性或定量描述有机物的物理化学特性。三维荧光光谱能够获得激发波长和发射波长同时变化时的荧光强度信息,并且可对多组分复杂体系中荧光光谱重叠的对象进行光谱识别和表征,是一种非常有用的光谱指纹技术。三维荧光光谱有两种表示形式:等(强度)高线图和等角三维投影图,等高线图易于获得更多的信息,能体现与传统荧光光谱的关系(如图1所示)^[6]。

人们对河流、湖泊、湿地中的溶解性有机物等^[6-9]的研究表明,来源不同的溶解性有机物具有不同的荧光基团,并且荧光峰的位置和荧光强度也不尽相同。一般而言,天然环境中各种溶解性有机物的 E_x/E_m 荧光峰的位置可概述如下(图2):Class I (E_x 约为 350 ~ 440 nm, E_m 约为 430 ~ 510 nm); Class II (E_x 约为 310 ~ 360 nm, E_m 约为 370 ~ 450 nm); Class III (E_x 约为 240 ~ 270 nm, E_m 约为 300 ~ 350 nm); Class IV (E_x 约为 240 ~ 270 nm, E_m 约为 370 ~ 440 nm)。其中 Class I 为类腐殖酸荧光(humic-like), Class II 和 Class IV 为类富里酸荧光(分别称为 visible fulvic-like and UV fulvic-like), Class III 为类蛋

白荧光(protein-like)^[10-12]。由于微生物来源的有机物具有强烈的类蛋白荧光,而陆源性有机物的荧光峰主要出现在 Class I 和 Class II 位置,这样我们就可以利用 3DEEM 区分有机物的来源及组成,利用荧光峰的荧光强度来判断水体的有机污染程度^[12]。

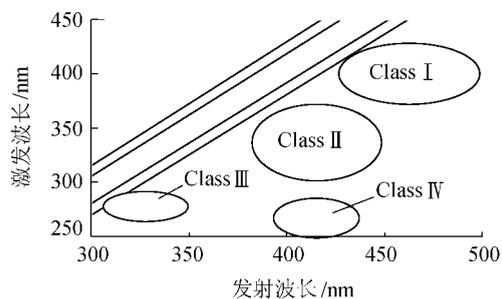


图 2 三维荧光光谱图中峰值出现的位置

2 实验方法

本实验所用的 4 种水样分别采自深圳市的大沙河、某校园池塘、甲水库和乙水库。取样点分别位于大沙河中心、校园池塘中心、甲水库中心和乙水库中心,用自制采样器取其表层水样(距离水面 0.5 m)。水样采集后立即送往实验室进行分析。三维荧光光谱图的测定在 CARY Eclipse 分子荧光光度计(美国 Varian 公司制造)上完成,水样经 0.45 μm 滤膜过滤后进行三维荧光扫描。CARY Eclipse 分子荧光光度计使用氙弧灯为激发光源;激发波长 E_x 为 200 ~

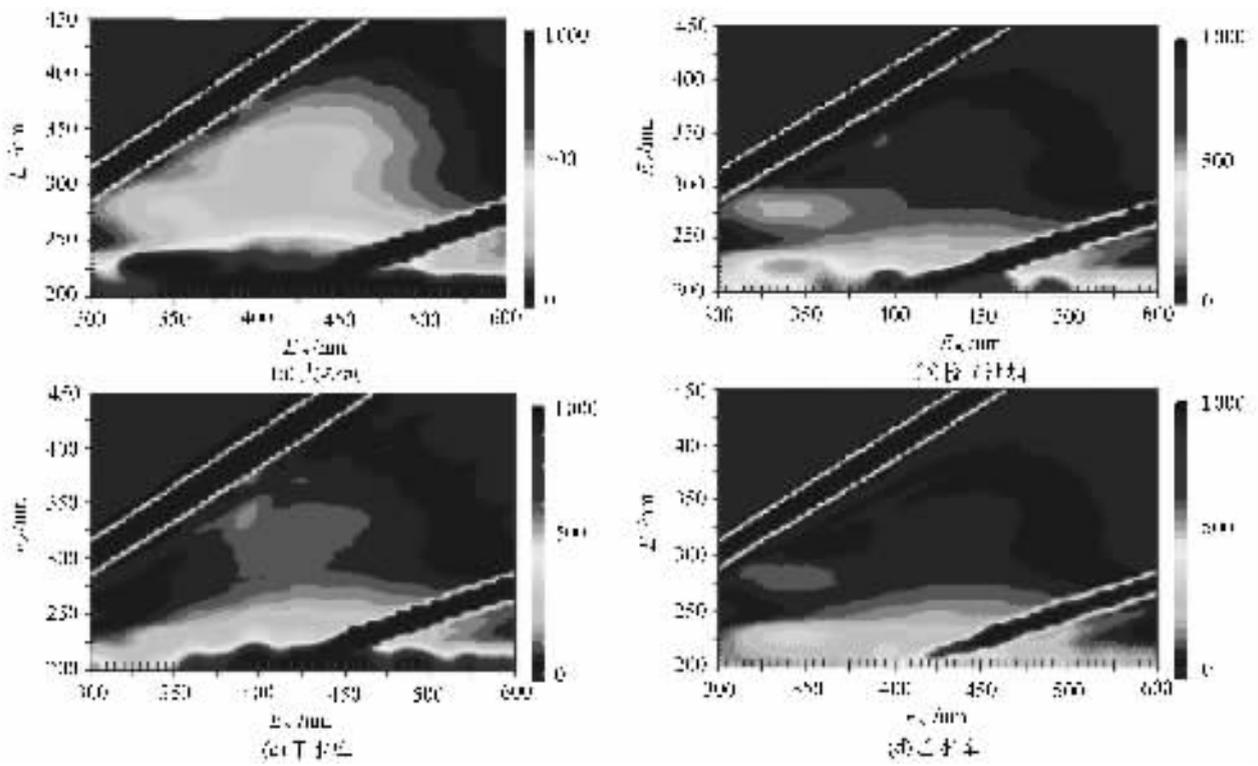


图3 不同来源的溶解性有机物三维荧光光谱

450 nm,发射扫描波长 E_m 为 300 ~ 550 nm,激发和发射狭缝宽度为 10 nm,激发波长扫描间隔为 5 nm,响应时间为自动方式,扫描光谱仪器自动校正。采用 Cary Eclipse 软件进行数据分析。

3 实验结果与讨论

三维荧光光谱如图 3 所示。实验结果表明,4 种水体的 3DEEM 具有不同的等高线图、荧光峰数目,其 E_x/E_m 峰位置和相应的荧光强度也各异,见表 1。

表 1 不同来源的溶解性有机物三维荧光峰

水样	荧光峰位置/nm	荧光峰类型	荧光强度/(a. u.)
大沙河	$E_x = 280, E_m = 346$	Class III(类蛋白)	384.36
	$E_x = 340, E_m = 394$	Class II(可见区类富里酸)	398.95
	$E_x = 370, E_m = 425$	Class I(类腐殖酸)	251.14
校园池塘	$E_x = 280, E_m = 338$	Class III(类蛋白)	196.04
	$E_x = 340, E_m = 393$	Class II(可见区类富里酸)	156.17
甲水库	$E_x = 340, E_m = 392$	Class II(可见区类富里酸)	158.37
	$E_x = 370, E_m = 423$	Class I(类腐殖酸)	111.33
乙水库	$E_x = 280, E_m = 338$	Class III(类蛋白)	136.70

同为水库水,甲水库和乙水库水体出现的荧光峰位置完全不一样:甲水库水体的荧光峰主要出现在 Class III,表现出强烈的类蛋白荧光,水体中的溶解性有机物主要是微生物来源,其有机物污染主要为内源污染;而乙水库水体的荧光峰主要出现在 Class I 和 Class II,表现出类腐殖酸荧光和可见区

类富里酸荧光,水体中的溶解性有机物主要陆源性的腐殖酸,其有机物污染主要是外源污染。

大沙河水体具有 3 个不同的 E_x/E_m 峰位置: Class I、Class II、Class III,说明其有机物污染既有内源污染,又有外源污染。而且其荧光强度是水库水体的 2.3 ~ 3.6 倍,污染程度远远超于水库水。据了解,大沙河的有机污染主要来源于上游和沿途的各种工业及生活废水,加上河流流量小、水力停留时间长,甚至经常处于死水状态,因而又造成了严重的内源污染。

校园池塘水的荧光峰位置分别出现在 Class II、Class III,其荧光强度介于大沙河水体和水库水体之间,表明其水体中既有内源有机物,又有外源有机物,且有机物含量多于水库水而少于大沙河。

4 结论

三维荧光光谱分析能够获取溶解性有机物中荧光基团的完整光谱信息,是一种很有用的光谱指纹技术,能用于分析判断水体的有机污染类型。实验结果表明,深圳市甲水库主要表现为内源污染,深圳市乙水库主要表现为外源污染,大沙河和校园池塘既有内源污染又有外源污染。有机污染的程度由高到低依次为:大沙河、校园池塘、甲水库、乙水库。

参考文献:

[1] 贺北平. 水中有机物特性与饮水净化工艺相关性的研究

[D].北京 清华大学 ,1996.

- [2] 莫孝翠 杨开 袁德玉. 湖泊内源污染治理中的环保疏浚浅析 [J]. 人民长江 , 2003 , 34(12) : 47-49.
- [3] 田伟君 王超 李勇 等. 城市污染水体强化净化技术研究进展 [J]. 河海大学学报 : 自然科学版 , 2004 , 32(2) : 136-139.
- [4] 颜昌宙 范成新 杨建华 等. 湖泊底泥环保疏浚技术研究展望 [J]. 环境污染与防治 , 2004 , 26(3) : 189-192.
- [5] 杨士健. 骆马湖富营养化发生机制与防治途径初探 [J]. 中国环境监测 , 2004 , 20(3) : 59-62.
- [6] PATEL-SORRENTINO N , MOUNIER S , BENAÏM J Y. Excitation-emission fluorescence matrix to study pH influence on organic matter fluorescence in the Amazon basin rivers [J]. Water Research , 2002 , 36(10) : 2571-2581.
- [7] BAKER A. Fluorescence excitation-emission matrix characterization of river waters impacted by a tissue mill effluent [J]. Environmental Science & Technology , 2002 , 36(7) : 1377-1382.
- [8] WOLFE A P , KAUSAL S S , FULTON J R , et al.

Spectrofluorescence of sediment humic substances and historical changes of lacustrine organic matter provenance in response to atmospheric nutrient enrichment [J]. Environmental Science & Technology , 2002 , 36(15) : 3217-3223.

- [9] LEENHEER J A , CROUE J P. Characterizing aquatic dissolved organic matter [J]. Environmental Science & Technology , 2003 , 37(1) : 19A-26A.
- [10] BAKER A. Fluorescence properties of some farm wastes : Implications for water quality monitoring [J]. Water Research , 2002 , 36(1) : 189-195.
- [11] WU F C , TANOUE E. Isolation and partial characterization of dissolved copper-complexing ligands in streamwaters [J]. Environmental Science & Technology , 2001 , 35(18) : 3646-3652.
- [12] 傅平青. 水环境中的溶解性有机质及其与金属离子的相互作用——荧光光谱学研究 [D]. 北京 : 中国科学院研究生院 , 2004.

(收稿日期 2005-12-19 编辑 舒 建)

(上接第 8 页) 如继续按过去的开采模式进行开采 , 该区地下水位将持续下降 , 且降幅越来越大。应对该区地下水开采利用进行严格控制和科学管理 , 防止地下水位继续下降而导致该区生态环境恶化。

d. 同时应该指出 , 由于 ANN 模型并不是对非线性系统的真实描述 , 不能反映系统内部的真实结构 , 因而不能完全替代系统的机理模型 , 因此如何建立既能反应地下水系统的非线性特征又能描述地下水系统的内部机理的复合模型将是今后 ANN 模型在水科学中的应用研究的主要内容 , 这也将使 ANN 模型的应用前景更加广阔。

参考文献 :

- [1] 周维博. 人工神经网络理论在并渠结合灌区地下水动态预报中的应用 [J]. 西北水资源与水工程 , 2003 , 14(6) : 5-9.
- [2] 刘勇健. 基于智能算法的地下水位动态预测模型的建立和应用 [J]. 水文地质工程地质 , 2004(3) : 55-57.
- [3] 蒋中明 徐卫亚 张新敏. 滑坡地下水位动态预测的径向基函数法 [J]. 岩石力学与工程学报 , 2003 , 22(9) : 1500-1504.

- [4] 胡铁松 袁鹏 丁晶. 人工神经网络在水文水资源中的应用 [J]. 水科学进展 , 1995 , 1(1) : 76-82.
- [5] 屈忠义 陈亚新 史海滨 等. 地下水文预测中 BP 网络的模型结构及其算法探讨 [J]. 水利学报 , 2004(2) : 88-93.
- [6] 金菊良 丁晶. 遗传算法及其在水科学中的应用 [M]. 成都 : 四川大学出版社 , 2000 : 68-88.
- [7] 王伟. 人工神经网络原理-入门与应用 [M]. 北京 : 北京航空航天大学出版社 , 1995 : 52-76.
- [8] 闻新 周露 王丹力 等. Matlab 神经网络应用设计 [M]. 北京 : 科学出版社 , 2000 : 207-212.
- [9] 楼顺天 施阳著. 基于 Matlab 的系统分析与设计-神经网络 [M]. 西安 : 西安电子科技大学出版社 , 1988.
- [10] RAMAN H , SUNILKUM N. Multivariate modeling of water resources time series using artificial neural networks [J]. Hydrological Sciences Journal , 1995 , 40(2) : 145-163.
- [11] 陈南祥 苏万益 吴林娜. 地下水动态的随机模拟模型 [J]. 山西水利科技 , 1994 , 24(1) : 12-17.
- [12] 杨忠平 卢文喜 李平. 时间序列模型在吉林西部地下水动态变化预测中的应用 [J]. 水利学报 , 2005 , 36(12) : 1475-1479.

(收稿日期 2006-02-19 编辑 舒 建)